

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-009555

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

B22C 3/00
B22D 19/08
B22D 21/04
B22D 27/18
C22C 1/02
C23C 18/12
C23C 20/08
// C22C 23/02

(21)Application number : 11-183076

(22)Date of filing : 29.06.1999

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(72)Inventor : KUBOTA KOHEI
YAMAMOTO MASARU
NOSAKA YOICHI

(54) MANUFACTURING METHOD OF MAGNESIUM ALLOY HIGH CORROSION RESISTANT CASTING PRODUCT, AND HIGH CORROSION RESISTANT CASTING PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for manufacturing a magnesium alloy casting product with improved surface characteristics such as corrosion resistance at low costs, and a high corrosion resistant casting product.

SOLUTION: This manufacturing method of a magnesium alloy high corrosion resistant casting product includes steps for casting the molten magnesium alloy to a casting die coated with a coating agent composed of at least one component chosen from a group of (a) powdery SiO₂, ceramics metallic oxide, ceramics metallic compound or their mixture, (b) a powdery or liqueous precursor for forming SiO₂, ceramics metallic oxide, ceramics metallic compound or their mixture by heating, and (c) diffusion liquid or solution of the (a) component and/or the (b) component, for depositing the coating agent on the surface of a magnesium alloy casting from the die inner face with pressure at the casting time, and for varying the coating agent deposited on the casting surface with a retention heat of the magnesium alloy at the time of casting and solidifying so as to form a SiO₂ or ceramics film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-9555

(P2001-9555A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード*(参考)

B 2 2 C 3/00

B 2 2 C 3/00

G 4 E 0 9 2

B 4 K 0 2 2

D

H

B 2 2 D 19/08

B 2 2 D 19/08

B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-183076

(22)出願日

平成11年6月29日(1999.6.29)

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72)発明者 久保田 耕平

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内

(72)発明者 山本 優

山梨県韭崎市長草町下条西割1200 三井金属鉱業株式会社内

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マグネシウム合金の高耐食性鋳造品の製造法及び高耐食性鋳造品

(57)【要約】

【課題】耐食性等の表面特性の改善されたマグネシウム合金鋳造品を安価に製造できる製造法及び高耐食性鋳造品を提供すること。

【解決手段】金型内面に (a) 粉末状 SiO_2 、セラミックス系金属酸化物、セラミックス系金属化合物又はそれらの混合物、(b) 加熱により SiO_2 、セラミックス系金属酸化物、セラミックス系金属化合物又はそれらの混合物を形成し得る粉末状又は液状前駆体、及び

(c) 上記 (a) 成分及び/又は (b) 成分の分散液又は溶液よりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分からなる塗布剤を塗布した鋳造用金型にマグネシウム合金溶湯を鋳造し、鋳造時の圧力により塗布剤を金型内面からマグネシウム合金鋳物の表面に移着させ、鋳造及び凝固時のマグネシウム合金の保有熱により鋳物表面に付着している塗布剤を変化させて SiO_2 又はセラミックス皮膜を形成させることを含むマグネシウム合金の高耐食性鋳造品の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鑄造用金型の内面に (a) 粉末状の SiO_2 、セラミックス系金属酸化物、セラミックス系金属化合物、又はそれらの混合物、(b) 加熱により SiO_2 、セラミックス系金属酸化物、セラミックス系金属化合物、又はそれらの混合物を形成し得る粉末状又は液状の前駆体、及び (c) 上記 (a) 成分及び/又は

(b) 成分の分散液又は溶液よりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分からなる塗布剤を塗布した鑄造用金型にマグネシウム合金溶湯を鑄造し、鑄造時の圧力により該塗布剤を金型内面からマグネシウム合金鑄物の表面に移着させ、鑄造及び凝固時のマグネシウム合金の保有熱により鑄物表面に付着している該塗布剤を変化させて SiO_2 又はセラミックス皮膜を形成させることを特徴とするマグネシウム合金の高耐食性鑄造品の製造法。

【請求項2】 塗布剤が (d) 水ガラス ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)、シリカゲル ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、シリコンオイル、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 TiN 、 SiC 、 MoS_2 、 MoO_3 、 WC 又はそれらの混合物、あるいは加熱によりこれらの金属酸化物、金属化合物を形成することのできる前駆体、又は (e) 油脂、水又はアルコール中の上記 (d) 成分の分散液又は溶液である、請求項1記載のマグネシウム合金の高耐食性鑄造品の製造法。

【請求項3】 鑄造用金型の内面に、塗布剤を離型剤との混合物として、又は塗布剤と離型剤とを前後して塗布した鑄造用金型を用いる、請求項1又は2記載のマグネシウム合金の高耐食性鑄造品の製造法。

【請求項4】 鑄造品の表面に残存する離型剤の除去を行わない、請求項3記載のマグネシウム合金の高耐食性鑄造品の製造法。

【請求項5】 マグネシウム合金として

- i) アルミニウム1~10重量%、
- ii) 希土類元素0.2~5重量%、カルシウム0.02~5重量%、及びケイ素0.2~10重量%よりなる群から選ばれた少なくとも1種、及び
- iii) マンガン1.5重量%以下を含み、残部がマグネシウム及び不可避の不純物からなるマグネシウム合金を用いる、請求項1~4の何れかに記載のマグネシウム合金の高耐食性鑄造品の製造法。

【請求項6】 請求項1~5の何れかに記載の鑄造法によって製造できるマグネシウム合金の高耐食性鑄造品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はマグネシウム合金の高耐食性鑄造品の製造法及び高耐食性鑄造品に関し、より詳しくは、本発明は表面の耐食性、耐摩耗性、耐熱性、表面硬さ等の表面特性の改善されたマグネシウム合金鑄造品を簡単な操作で安価に製造することができるマグネシウム合金の高耐食性鑄造品の製造法及び高耐食性

鑄造品に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車業界においては燃費向上のための軽量化の必要性、家電製品等においては携帯性向上のための軽量化の必要性から軽量材料のニーズが高まり、樹脂材料や軽量金属材料が用いられてきている。しかし、樹脂材料は一般的にリサイクルが困難であるため地球環境保全の点で問題があるのに対して、金属材料は一般的にリサイクルが容易であるため、家電製品の筐体、特に、携帯用製品、例えばノート型パーソナルコンピュータ、プロジェクター、携帯電話、デジタルビデオカメラ、MDウォークマン、カメラ等の携帯商品の筐体、自動車の各種ケース部品等の製造材料が樹脂材料からマグネシウム系材料、アルミニウム系材料等の軽量金属へと変わり、特に軽薄短小のトレンドの中で、金属としての剛性を有しながら実用軽量金属中最も密度の小さい軽量マグネシウム系材料の採用が相次いでいる。

【0003】 しかし、マグネシウム合金は電気化学的に卑で化学的に活性であるため耐食性に劣るという欠点を有している。また、マグネシウム合金鑄造品、加工品においては耐摩耗性、表面の耐熱性、表面硬さ等の表面特性の向上も期待されている。しかしながら、いずれの特性も鑄造後、加工後に表面処理を行って向上させており、コスト高の一因となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 近年、マグネシウム合金製品の用途においてはコストアップとなる表面処理を省略する方向にあり、特に自動車では内装部品等として表面処理を省略した部品を選択使用してマグネ化を進めている傾向さえある。マグネシウム合金の合金設計面では今以上の耐食性が見込めないことを考えると、そのことがマグネシウム合金製品の用途を大きく限定することになり、また現状のままで進むとマグネシウム合金製品の腐食のトラブルが懸念される。同様に耐摩耗性、表面の耐熱性、表面硬さ等の表面特性の向上も望まれるところであるが、それらの表面特性の改質に起因するコスト高は現在の経済状況下においては許容されない状況が続いている。

【0005】 本発明はこのような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、本発明は表面の耐食性、耐摩耗性、耐熱性、表面硬さ等の表面特性の改善されたマグネシウム合金鑄造品を、別個の表面処理工程を経ることなく簡単な操作で安価に量産製造することができるマグネシウム合金の高耐食性鑄造品の製造法及び高耐食性鑄造品を提供することを課題にしている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記の課題を達成するために種々検討を重ねた結果、次のプロセスによりマグネシウム合金鑄造品の耐食性や他の諸特性を改善できることを見出した。即ち、マグネシウム合金

の加工方法としてダイカスト鋳造法、低圧鋳造法、重力鋳造法等の金型鋳造が一般的であり、この鋳造工程では焼付き防止や離型性のために一般的に鋳造用金型の内面に離型剤を塗布している。この離型剤の塗布工程においてシリコンや金属の酸化物等のセラミックスあるいは熱によりセラミックスを生成する成分を鋳造用金型の内面に塗布し、内面に塗膜を有するその金型にマグネシウム合金溶湯を鋳造し、鋳造時の圧力により金型内面の該成分をマグネシウム合金鋳物の表面に移着させ、鋳造及び凝固時のマグネシウム合金の保有熱により金型内面の該成分を変化させて鋳物表面に耐食性皮膜を形成させることによりマグネシウム合金鋳造品の耐食性や他の諸特性を改善できることを見出した。

【0007】即ち、本発明のマグネシウム合金の高耐食性鋳造品の製造法は、鋳造用金型の内面に（a）粉末状の SiO_2 、セラミックス系金属酸化物、セラミックス系金属化合物、又はそれらの混合物、（b）加熱により SiO_2 、セラミックス系金属酸化物、セラミックス系金属化合物、又はそれらの混合物を形成し得る粉末状又は液状の前駆体、及び（c）上記（a）成分及び／又は（b）成分の分散液又は溶液よりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分からなる塗布剤を塗布した鋳造用金型にマグネシウム合金溶湯を鋳造し、鋳造時の圧力により該塗布剤を金型内面からマグネシウム合金鋳物の表面に移着させ、鋳造及び凝固時のマグネシウム合金の保有熱により鋳物表面に付着している該塗布剤を変化させて SiO_2 又はセラミックス皮膜を形成させることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のマグネシウム合金の高耐食性鋳造品の製造法及び高耐食性鋳造品で用いることのできるマグネシウム合金の種類、塗布剤の種類、操作態様等について詳細に説明する。

【0009】本発明のマグネシウム合金の高耐食性鋳造品の製造法で鋳造できるマグネシウム合金は、ダイカスト鋳造法、低圧鋳造法、重力鋳造法等の金型鋳造できるマグネシウム合金であればいかなるものでもよく、例えば、従来一般的に用いられているMD1A、MD1B、MD1D、MD2A、MD2B、MD3A等を用いることができる。

【0010】しかし、自動車エンジン部品などの軽量化において要請されている523K程度までの高温でも十分な強度を有するマグネシウム合金の高耐食性鋳造品を目的とする場合には、

- i) アルミニウム1～10重量%、
- ii) 希土類元素0.2～5重量%、カルシウム0.02～5重量%、及びケイ素0.2～10重量%よりなる群から選ばれた少なくとも1種、及び
- iii) マンガン1.5重量%以下を含み、残部がマグネシウム及び不可避の不純物からなるマグネシウム合金を用

いることが好ましい。

【0011】本発明のマグネシウム合金の高耐食性鋳造品の製造法で用いる塗布剤は、（a）粉末状の SiO_2 、セラミックス系金属酸化物、セラミックス系金属化合物、又はそれらの混合物、（b）加熱により SiO_2 、セラミックス系金属酸化物、セラミックス系金属化合物、又はそれらの混合物を形成し得る粉末状又は液状の前駆体、及び（c）上記（a）成分及び／又は（b）成分の分散液又は溶液よりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分からなるものであり、具体例としては（d）水ガラス（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ）、シリカゲル（ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、シリコンオイル、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 TiN 、 SiN 、 SiC 、 MoS_2 、 MoO_3 、 WC 又はそれらの混合物、あるいは加熱によりこれらの金属酸化物、金属化合物を形成することのできる前駆体、又は（e）油脂、水又はアルコール中の上記（d）成分の分散液又は溶液を挙げることができる。

【0012】そのような前駆体は当業者には周知である。例えば、本質的にアルコキシド反応によるセラミックスコーティング、ほうろう技術、各セラミックスを含んだ塗装技術における知見を利用することができる。

【0013】本発明の高耐食性鋳造品の製造法においては、上記のような塗布剤を単独で、又は塗布剤と離型剤との混合物として、又は塗布剤と離型剤とを前後して鋳造用金型の内面に塗布する。塗布剤と離型剤とを前後して鋳造用金型の内面に塗布する場合においても鋳造用金型の内面上において大部分の塗布剤と離型剤とが混合した状態になる。

【0014】鋳造用金型の内面に上記のような塗布剤を塗布した鋳造用金型にマグネシウム合金溶湯を鋳造すると、鋳造時の給湯圧力により該塗布剤が金型内面からマグネシウム合金鋳物の表面に移着する。またマグネシウム合金溶湯が高温であるのでその鋳造及び凝固時のマグネシウム合金の保有熱によりその移着した塗布剤は変化して鋳物表面に SiO_2 又はセラミックスの皮膜を形成する。

【0015】従来離型剤の残存は耐食性に有害であるとされ、脱離するのが一般的であったのに対し、本発明の高耐食性鋳造品の製造法においては、表面特性を吟味して成分を選択することにより離型剤の脱離工程を省略できることは勿論、逆に表面特性を向上させることが可能になった。また、清浄な溶湯が酸化する間もなくコーティングされることで、鋳物の金属表面に酸化物が生成することはなく、コーティングの効果が倍加される。

【0016】本発明の高耐食性鋳造品の製造法においては、この SiO_2 又はセラミックス皮膜は高耐食性、高耐摩耗性、高耐熱性であり、表面硬さが高いので、マグネシウム合金鋳造品は表面的に高耐食性、高耐摩耗性、高耐熱性であり、表面硬さが高いものとなり、本発明の

課題を達成することができる。

【0017】本発明の高耐食性鋳造品は、耐食性が要求される家電携帯製品の筐体、例えばノート型パーソナルコンピュータ、プロジェクター、携帯電話、デジタルビデオカメラ、MDウォークマン、カメラ等の筐体や、表面処理を削減したい自動車部品、電動工具等の工具部品、汎用エンジン部品等に有効である。

【0018】

【実施例】以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例 1～11 及び比較例 1～2

AZ91 (Mg-9Al-0.7Zn-0.2Mn) 合

第 1 表

| | 処 理 条 件 | 塩水噴霧試験 |
|--------|---|--------|
| 比較例 1 | 処理なし、鋳造後表面研磨 | 12時間 |
| 比較例 2 | 一般の離型剤のみ (花野グラフェース 301) | 4時間 |
| 実施例 1 | シリコンオイル塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |
| 実施例 2 | 水ガラス塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |
| 実施例 3 | シリカゲル+合成油塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |
| 実施例 4 | 水ガラス 5% 含有タルク系離型剤塗布 | 56時間 |
| 実施例 5 | シリカゲル含有タルク系離型剤塗布 | 56時間 |
| 実施例 6 | MgO+合成油塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |
| 実施例 7 | Al ₂ O ₃ +合成油塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |
| 実施例 8 | TiO ₂ +合成油塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |
| 実施例 9 | SiN+合成油塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |
| 実施例 10 | MoO ₃ +合成油塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |
| 実施例 11 | WC+合成油塗布後タルク系離型剤塗布 | 48時間 |

【0020】なお、比較例 1 で得られた合金試験片及び実施例 6 で得られた合金試験片についてそれらの表面硬さを比較するためにマイクロビッカース硬さを 50g、30 秒の条件下で測定したところ、比較例 1 で得られた合金試験片は 82 であり、実施例 6 で得られた合金試験片は 89 であった。

【0021】実施例 12～18

密閉型の溶解炉を用いて Mg-5Al-2Ca-2RE-0.2Mn 合金 (実施例 12)、Mg-5Al-4Ca-0.2Mn 合金 (実施例 13)、Mg-5Al-4RE-0.2Mn 合金 (実施例 14)、Mg-5Al-8Si-0.2Mn 合金 (実施例 15)、Mg-9Al-2RE-1Si-0.05Ca-0.02Mn 合金 (実施例 16)、Mg-5Al-0.5RE-0.1Si-0.1Ca-0.02Mn 合金 (実施例 17)、及び Mg-2Al-2Ca-0.2Mn 合金 (実施例 18) のいずれかの合金を溶解した。

【0022】コールドチャンバー型ダイカスト機として宇部製の 650t 機を用い、溶湯保持ポットからスリ-

金を用い、ホットチャンバー型ダイカスト機を用い、合金溶湯温度を 610℃、キャビティへの充填速度を 5/100 秒、金型温度を 250℃、ダイカスト鋳造時の金型内の空気圧を 100mmHg とし、また金型内面に第 1 表に記載の処理を施して、100mm×25mm×2mm の合金試験片を鋳造した。それらの試験片について塩水噴霧試験を実施した。塩水噴霧試験においては、試験片の表面状態を最初の 16 時間は 4 時間毎に肉眼で観察し、その後は 8 時間毎に肉眼で観察した。第 1 表には腐食の開始が認められた時間を示す。

【0019】

ブへの自動給湯システムとしてサイホン方式を採用し、金型温度を 200℃ とし、ダイカスト鋳造時の金型内の空気圧を 50mmHg とし、キャビティへの充填速度を 5/100 秒とし、充填後の増圧を 500kgf/cm² とし、またタルク系離型剤 (花野商事製) に水ガラスを 5% 添加したものを金型内面に塗布して、100mm×25mm×2mm の合金試験片を鋳造した。それらの試験片について塩水噴霧試験を実施した。塩水噴霧試験においては、試験片の表面状態を最初の 16 時間は 4 時間毎に肉眼で観察し、その後は 8 時間毎に肉眼で観察した。実施例 12～18 の全てにおいて腐食の開始が認められた時間は 48 時間であった。

【0023】

【発明の効果】本発明のマグネシウム合金の高耐食性鋳造品の製造法により、自動車業界、家電製品業界を中心に広汎な産業界で要望されている表面の耐食性、耐摩耗性、耐熱性、表面硬さ等の表面特性の改善されたマグネシウム合金鋳造品を、別個の表面処理工程を経ることなく簡単な操作で安価に量産製造することができる。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-コード (参考) |
|----------------------------|-------|---------------|--------------|
| B 2 2 D 21/04 | | B 2 2 D 21/04 | B |
| 27/18 | | 27/18 | B |
| C 2 2 C 1/02 | 5 0 3 | C 2 2 C 1/02 | 5 0 3 L |
| C 2 3 C 18/12 | | C 2 3 C 18/12 | |
| 20/08 | | 20/08 | |
| // C 2 2 C 23/02 | | C 2 2 C 23/02 | |

(72) 発明者 野坂 洋一
 山梨県韮崎市大草町下条西割1200 三井金
 属鉱業株式会社内

F タ-ム (参考) 4E092 AA02 AA03 AA04 AA18 AA23
 AA34 AA41 AA56 DA02 DA03
 EA10 FA10 GA03 GA10
 4K022 AA02 AA41 BA02 BA05 BA12
 BA13 BA15 BA19 BA20 BA22
 BA24 BA27 BA33 BA36 BA38
 CA14 CA22 CA24 DA06 DB01
 DB24 EA01 EA04

BEST AVAILABLE COPY